

552036

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092270 A1

(51) 国際特許分類: C08L 71/02, C09K 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004481

(22) 国際出願日: 2004 年3 月29 日 (29.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-108252 2003 年4 月11 日 (11.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 豊久 (FUJIMOTO, Toyohisa) [JP/JP]; 〒6760027 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition characterized by comprising a polyoxyalkylene polymer having a reactive silicon group which polymer is obtained by reacting a polyoxyalkylene polymer (A) having a molecular weight distribution of 1.6 or below and a number-average molecular weight of 15,000 to 50,000 and containing on average 0.8 or more reactive group in the molecule with an organic compound (B) having both a reactive silicon group and a functional group reactive with the reactive group of the polymer (A) in a proportion of 0.8 to 1.5 molecules on average per molecule of the polymer (A), a filler (C), and a curing catalyst (D), in which the content ratio (y/x) is 0.4 or below wherein x is the content (wt%) of the liquid components which are contained in the composition and each have at least one reactive silicon group and y is the content (wt%) of the liquid components which are contained in the composition and are free from reactive silicon groups and the plasticizer content is at most 10 parts by weight per 100 parts by weight of the polyoxyalkylene polymer having a reactive silicon group. This composition is excellent in applicability and can give cured bodies excellent in stain resistance, thus being useful as sealant.

[続葉有]

WO 2004/092270 A1



(57) 要約:

分子量分布が 1.6 以下、数平均分子量が 15,000 ~ 50,000 であり 1 分子中に平均して 0.8 個以上の反応性基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) に、分子中に反応性ケイ素基および (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (B) を、(A) 成分 1 分子に対して平均 0.8 ~ 1.5 個反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、充填剤 (C)、および硬化触媒 (D) を含有することを特徴とし、さらに硬化性組成物に含まれる液状成分のうち、反応性ケイ素基を少なくとも 1 つ以上有する成分の含有率 x (wt %) と、反応性ケイ素基を有しない成分の含有率 y (wt %) の比 y/x が 0.4 以下であり、さらに可塑剤含有量が反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 100 重量部に対し 10 重量部以下である硬化性組成物。作業性と硬化物の耐汚染性に優れ、シーリング剤として好適である。

明細書

硬化性組成物

技術分野

- 5 本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を有するポリオキシアルキレン重合体と、充填剤、及び硬化触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。また、硬化物の汚染性を改善しつつ、低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を確保し、かつ作業性が良好である硬化性組成物に関する。

10 背景技術

反応性ケイ素基を有する重合体は、湿分存在化で架橋硬化する。このうち、例えば、主鎖骨格がポリオキシプロピレンであるものを用いた硬化性組成物は、室温では液状で、硬化によりゴム弾性体となる特徴を有しており、建築用シーラントなどに広く用いられている。

- 15 硬化性組成物を建築用途に使用する場合の要求物性は様々であるが、その一つとしてシーリング目地周辺への汚染が少ないことが挙げられる。

目地周辺への汚染の原因の一つとしてはシーラント中に含まれる可塑剤の染み出しが挙げられるが、可塑剤を除くと硬化物の物性が高モジュラス低伸び化しシーラントとしては品質が劣ったものになるなどの問題があった。また可塑剤を除いた硬化物を低モジュラス化させるためポリオキシアルキレン重合体1分子あたりに含まれる反応性ケイ素基の平均数を減らした場合には、反応性ケイ素基を全く有さない未反応のポリオキシアルキレン重合体の割合が増加し、それらが可塑剤と同様、目地周辺を汚染するなどの問題があった。

- 20 このような問題に対し、反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体と充填剤、及び硬化触媒を含有し、可塑剤を含まない硬化性組成物が特許文献1に開示されており、作業性を維持しつつ埃付着性を改善することが記載されている。さ

らに、特開平5-65403号の実施例1と実施例2では数平均分子量10,000、 $M_w/M_n=1.2$ で1分子中に反応性ケイ素基を2.4個程度含んでいると考えられるオキシプロピレン重合体と充填剤及び硬化触媒を含有し、可塑剤を含まない硬化性組成物が示されている。

5 発明の開示

しかしながら、上記特許文献に記載された組成物から得られる硬化物の機械的特性は低伸びであるなどシーリング剤としては品質が劣るという問題があった。

本発明者らは、上記事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定のポリオキシアルキレン重合体と充填剤、及び硬化触媒を含有し、かつ反応性ケイ素基を有する液状成分と反応性ケイ素基を有しない液状成分の比を特定の範囲にした硬化性組成物によって、作業性が良好であり、かつ得られる硬化物は低汚染および低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を有することを見出し本発明に到った。

すなわち本発明は、

(1) 分子量分布が1.6以下、数平均分子量が15,000~50,000であり1分子中に平均して0.8個以上の反応性基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)に、分子中に反応性ケイ素基および(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する有機化合物(B)を、(A)成分1分子に対して平均0.8~1.5個反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、充填剤(C)、および硬化触媒(D)を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

(2) (1)に記載の硬化性組成物に含まれる液状成分のうち、反応性ケイ素基を少なくとも1つ以上有する成分の含有率x(wt%)と、反応性ケイ素基を有しない成分の含有率y(wt%)の比 y/x が0.4以下であることを特徴とする(1)に記載の硬化性組成物である。

(ただし $x+y=100$ 。また、ここで反応性ケイ素基を有しない液状成分としては、(1)に記載の(A)成分に(B)成分を反応させた時に反応性ケイ素基が一つも導入されなかったポリオキシアルキレン系重合体、および(1)に記載の硬化性組成物が可塑剤を含有する場合はその可塑剤成分を指す。)

(3) (1)に記載の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に
対し、10重量部以下の可塑剤を含有する、または、可塑剤を含有しないことを特徴とす
る(1)および(2)のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物である。

5 (4) (A)成分の反応性基がアルケニル基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応
しうる官能基として1分子中に1個のヒドロシル基を有する有機化合物であることを
特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の硬化性組成物である。

(5) (A)成分の反応性基が水酸基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応しうる
官能基として1分子中に1個のイソシアネート基を有する有機化合物であることを特徴
とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の硬化性組成物である。

10 (6) (A)成分の反応性基がイソシアネート基であり、かつ(B)成分が(A)成分と
反応しうる官能基として1分子中に1個のアミノ基を有する有機化合物であることを特
徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の硬化性組成物である。

(7) (A)成分の反応性基がアルケニル基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応
しうる官能基として1分子中に1個のメルカプト基を有する有機化合物であることを特
15 徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の硬化性組成物である。

本発明の硬化性組成物は、作業性が良好であり、かつ得られる硬化物は耐汚染性が良好
で、さらには低応力、高伸び等のシーリング剤として好ましい機械的特性を有する。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明に使用される(A)成分の分子量分布が1.6以下、数平均分子量が15,000
00～50,000であり、分子中に平均して0.8個以上の反応性基を有するポリオキ
シアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-R-O-$ で示される構造を繰り返し単
位とする重合体であればよく、このとき、Rは炭素数1から20の2価のアルキレ
ン基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても
25 良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主
鎖中に分岐構造を有していても良い。

Rの具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2$

H₅) CH₂—、—C(CH₃)₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂CH₂—等が挙げられる。Rとしては特に—CH(CH₃)CH₂—が好ましい。

(A)成分のポリオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

5 開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールブ
10 ロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロ
15 ヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

20 触媒としてはKOH、NaOH、CsOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポルフィリン金属錯体やシアン化コバルト-亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知であるものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が、生成物のMw/Mnが小さく低粘度となるため作業性確保の点で好ましいがそれ以外の
25 ものであってもよい。

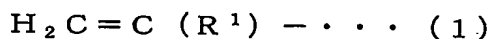
この他、オキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、水酸基末端オキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、KOCH₃、NaOCH₃等の存在

下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延長等によっても得ることができる。

オキシアルキレン重合体の分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が15,000から50,000であることが好ましい。数平均分子量が15,000未満では反応性ケイ素基が導入されなかった成分が可塑剤等と同様に硬化物からブリードし周辺汚染の原因となり、また得られる反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の硬化物が脆くなるため好ましくない。また、50,000を超えるものでは粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が17,000から40,000であることが好ましく、20,000～30,000であることが対汚染性確保、機械物性発現上、及び作業性確保の点から特に好ましい。

オキシアルキレン重合体の M_w/M_n は1.6以下であることが好ましい。1.6を超えるものでは粘度が高くなりすぎ取扱いが困難となるため好ましくない。1.5以下であることが好ましく、更に1.4以下であることが作業性確保の点から特に好ましい。

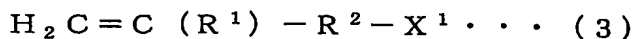
(A) 成分のポリオキシアルキレン系重合体の有する反応性基としては特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えばアルケニル基、水酸基、イソシアネート基などが挙げられる。アルケニル基としては特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(1)、(2)で表わされる基が挙げられる。



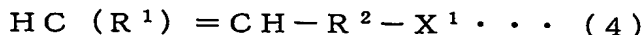
(式中 R^1 は水素または炭素数10以下の炭化水素基)

末端に一般式(1)または(2)で示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体にアルケニル結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法等が挙げられる。

例えばエーテル結合によりアルケニル基を導入する場合は、ポリオキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-OM$ (M は Na または K 等) を生成した後、一般式 (3) :



5 または一般式 (4) :



(式中 R^1 は前記に同じ。 R^2 は炭素数1から20の2価の有機基。 X^1 はハロゲン原子) で示されるアルケニル基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

一般式 (3) または (4) で示されるアルケニル含有化合物の具体例としては、

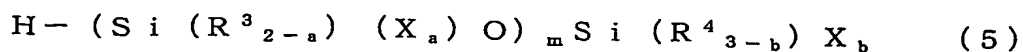
10 $H_2C=CH-CH_2-Cl$ 、 $H_2C=CH-CH_2-Br$ 、 $H_2C=C(CH_3)-CH_2-Cl$ 、 $H_2C=C(CH_3)-CH_2-Br$ 、 $H_2C=C(CH_2CH_3)-CH_2-Cl$ 、 $H_2C=C(CH_2CH_3)-CH_2-Br$ 、 $H_2C=C(CH_2CH(CH_3)_2)-CH_2-Cl$ 、 $H_2C=C(CH_2CH(CH_3)_2)-CH_2-Br$ 、 $HC(CH_3)=CH-CH_2-Cl$ 、 $HC(CH_3)=CH-CH_2-Br$ 等が挙げられ、特に、 $H_2C=CH-CH_2-Cl$ 、 $H_2C=C(CH_3)-CH_2-Cl$ が好ましい。

アルケニル基の導入方法としては、これ以外に $H_2C=C(CH_3)-CH_2-$ 基や $HC(CH_3)=CH-CH_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物を用いることもできる。

20 末端にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体に脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族のジイソシアネート化合物等を反応させる方法等が挙げられる。

本発明の (B) 成分である分子中に反応性ケイ素基および (A) 成分の反応性基と反応
25 しうる官能基を有する有機化合物としては、上記の官能基を有するものであれば特に制限なく用いることができる。例えば (A) 成分がアルケニル基を有する場合、(B) 成分としては例えばメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物や下記一般式で表され

るヒドロシル基および反応性ケイ素基を有する化合物等が挙げられる。



(式中 R^3 、 R^4 は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。ここで R' は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なっているもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 b は0、1、2または3を、 a は0、1、または2をそれぞれ示す。また m 個の $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-a})(\text{X}_a)-\text{O}-$ 基における a について、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 m は0から19の整数を示す。但し、 $b + \sum a \geq 1$ を満足するものとする。) 上記 X のうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(b + \sum a)$ は1から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素含有基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なっているもよい。

一般式(5)で示される化合物の具体例としては、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリメチルシロキシメチルクロルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-プロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類; トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如き

アルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、トリス（アセトキシメート）シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

- 10 更に本発明においては、得られる末端シリル基中の加水分解性基Xを他の加水分解性基Yに変換することができる。特にX基がハロゲンである場合には水分による硬化に際し刺激臭の強いハロゲン化水素を発生させるので他の加水分解性基に変換することが好ましい。変換しうる加水分解性官能基としてはアルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基などが挙げられる。ハ
- 15 ロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えばアルコキシ基に変換する方法としては、(1)メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、(2)アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類、(3)オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル
- 20 などの如きオルトギ酸エステル類、(4)エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体例に挙げられる。特に(1)と(3)を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、(1)と(4)を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行うこと
- 25 ができ好ましい結果が得られる。同様にアシルオキシ基に変換する方法として、酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類、無水酢酸のような酸無水物、カルボン酸類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙

げられる。同様にアミノオキシ基に変換する方法として、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-メチルフェニルヒドロキシルアミン及びN-ヒドロキシルピロリジンのようなヒドロキシルアミン類、ヒドロキシルアミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法
5 が具体的に挙げられる。同様にアミド基に変換する方法として、N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N-メチルフェニルアミン及びピロリジンの如き1級および2級アミン類、1級及び2級アミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様に酸アミドに変換する方法として、アセトアミド、ホルムアミド及びプロピオンアミドの如き窒素原子上に少なくとも
10 も1個の水素原子を有する酸アミド類、該酸アミド類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。；アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；N-オクチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを組み合わせた反応系を使用すれば、それぞれケトキシメート基およびメルカプト基に一部
15 変換させることができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシ基に変換させることができる。上述した如くハロゲン官能基の場合だけ、他の加水分解性官能基に変換するのではなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用することも可能である。

反応性基としてアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)に、分子中
20 に1個のヒドロシル基、および反応性ケイ素基を有する有機化合物(B)を反応させる方法は、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。特にV I I I族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

V I I I族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及び
25 ニッケル等のV I I I族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 等のよう

な化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。

5 ヒドロシリル化反応は、通常 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の溶剤を用いることができる。

10 ヒドロシリル化反応の触媒としては、これ以外にも AlCl_3 や TiCl_4 等も使用することができる。

触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基 1 モルに対して白金触媒を 10^{-1} から 10^{-8} モル使用することが好ましく、更に好ましくは 10^{-3} から 10^{-6} モルの範囲で使用することができる。触媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

ヒドロシリル化反応の反応促進には、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平 8-283339）や硫黄添加などの方法を用いることができる。

さらにヒドロシリル化反応においてオキシアルキレン重合体、反応溶媒等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。

分子中にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、例えば γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが特にこれらに限定されるものではない。

25 反応性基としてアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）に、分子中にメルカプト基、および反応性ケイ素基を有する有機化合物（B）を反応させる方法は、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

(A) 成分が反応性基として水酸基を有する場合、(B) 成分としては (A) 成分と反応しうる官能基として例えばイソシアネート基を有する有機化合物等が挙げられる。そのような化合物としては、例えばγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

反応性基として水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) に、イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する有機化合物 (B) を反応させる方法は、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

(A) 成分が反応性基としてイソシアネート基を有する場合、(B) 成分としては (A) 成分と反応しうる官能基として例えばアミノ基を有する有機化合物等が挙げられる。そのような化合物としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル) アミン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

反応性基としてイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) に、アミノ基、および反応性ケイ素基を有する有機化合物 (B) を反応させる方法は、特に限

定されず、種々の方法を用いることができる。

反応性ケイ素基をポリオキシアルキレン系重合体に導入する方法としては、得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の粘度が比較的低くなることから、（Ａ）成分としてアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、（Ｂ）成分として分子中にヒドロシリル基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

反応性ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところ¹H NMRスペクトルにより、反応性ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

分子量分布が１．６以下、数平均分子量が１５，０００～５０，０００であり１分子中に平均して０．８個以上の反応性基を有するポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）に反応させる、分子中に反応性ケイ素基および（Ａ）の反応性基と反応しうる官能基を有する有機化合物の量としては、（Ａ）成分１分子に対して平均０．８～１．５個であることが好ましい。０．８個未満では汚染の原因となる反応性ケイ素基が一つも導入されなかったポリオキシアルキレン重合体の量が多くなり、１．５個を超えるものでは得られる硬化物が高モジュラス低伸びとなるため好ましくない。さらに（Ａ）成分１分子に反応させる（Ｂ）成分の量としては１．０～１．４個であることが好ましく、１．０～１．３個であることが硬化性およびシーラントとしての機械的特性確保、さらには汚染の原因となる反応性ケイ素基が一つも導入されなかったポリオキシアルキレン重合体の量を低減できる点から特に好ましい。

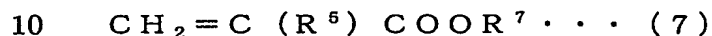
また、本発明においては、分子量分布が１．６以下、数平均分子量が１５，０００～５０，０００であり１分子中に平均して０．８個以上の反応性基を有するポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）に、分子中に反応性ケイ素基および（Ａ）の反応性基と反応しうる官能基を有する有機化合物（Ｂ）を、（Ａ）成分１分子に対して平均０．８～１．５個反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の変性体を用いることもできる。

代表的な変性体としては、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体

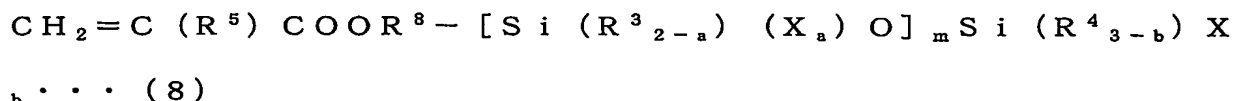
存在下に、下記一般式（６）で表される炭素数１～８のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーおよび（又は）下記一般式（７）で表される炭素数１０以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アクリルエステルモノマーおよび（又は）下記一般式（８）で表される反応性ケイ素基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られるものである。この他
 5 （６）、（７）、（８）の重合物を反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体とブレンドしたものも使用することができる。



（式中 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素数１から８のアルキル基を示す）



（式中 R^5 は前記に同じ。 R^7 は炭素数１０以上のアルキル基を示す）



（式中 R^5 は前記に同じ。 R^8 は炭素数１～６の２価のアルキレン基を示す。 R^3 ,

15 R^4 , X , a , b , m は前記に同じ。）

前記一般式（６）の R^6 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、２-エチルヘキシル基などの炭素数１～８、好ましくは１～４、さらに好ましくは１～２のアルキル基を挙げることができる。なお一般式（６）で表されるモノマーは１種類でもよく、２種以上用いてもよい。

20 前記一般式（７）の R^7 としては、例えばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ピフェニル基などの炭素数１０以上、通常は１０～３０、好ましくは１０～２０の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式（７）で示されるモノマーは１種類でもよく、２種以上用いてもよい。

前記一般式（８）の R^8 としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基
 25 などの炭素数１～６、好ましくは１～４を挙げることができる。 R^8 と結合する反応性ケイ素基としては、例えばトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等を挙げることができる。なお一

般式（８）で表されるモノマーは１種類でもよく、２種以上用いてもよい。

この重合には式（６）、（７）、（８）以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等のモノマーが挙げられる。この場合、重合した式（６）、（７）、（８）のモノマーの合計が重合したモノマー全体の５０％以上、特に７０重量％以上であることが好ましい。

本発明における硬化性組成物に含まれる液状成分のうち、反応性ケイ素基を少なくとも１つ以上有する成分の含有率を x （wt％）、反応性ケイ素基を有しない成分の含有率を y （wt％）とした時、その比 y/x が０．４以下であることが好ましい。０．４を超えると硬化物から未架橋の液状成分がブリードし汚染の原因となる虞がある。さらに y/x は０．３以下であることがより好ましく、０．２以下であることが耐汚染性確保の点から特に好ましい。また０．１以上であることが機械特性確保の点から好ましい（ただし $x+y=100$ 。また、ここで反応性ケイ素基を少なくとも１つ以上有する成分としては（Ａ）成分に（Ｂ）成分を反応させた時に反応性ケイ素基が１つ以上導入されたポリオキシアルキレン系重合体を指し、反応性ケイ素基を有しない成分としては（Ａ）成分に（Ｂ）成分を反応させた時に反応性ケイ素基が１つも導入されなかったポリオキシアルキレン系重合体、および本発明における硬化性組成物が可塑剤を含有する場合はその可塑剤成分を指す。）

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて可塑剤を添加することができる。

可塑剤の具体例としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチルなどの脂肪族二塩基酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ可塑剤類；ポリ

プロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体などがあげられる。これらの可塑剤は単独または2種類以上を併用してもよい。

可塑剤の使用量は、(A)成分と(B)成分を反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対し、10重量部以下であることが好ましい。10重量部を超えると得られる硬化物から可塑剤がブリードし汚染の原因となる虞がある。さらに5重量部以下が好ましく、2重量部以下がより好ましく、耐汚染性確保の点から可塑剤は添加しないことが特に好ましい。なお、本発明における硬化性組成物では、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体が低粘度であるため、可塑剤を添加しなくても十分な作業性を確保することができる。

本発明における(C)充填剤としては、特定の充填剤には限定されない。その具体例としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華および水添ヒマシ油、PVC、ポリオレフィンのような有機フィラーなどの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤、シラスバルン、ガラスバルン、サランバルン、フェノールバルン等の無機質バルン、有機質バルンが例示され、これらの1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。充填剤は(A)成分と(B)成分を反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対して1~200重量部、特に5~200重量部用いることが好ましい。

本発明における(D)硬化触媒としては硬化性樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分を反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の反応性基の反応を促進可能な硬化触媒であれば良い。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン類エステル類；ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫などの有機錫化合物；オクチル酸鉛；ブチ

ルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの公知のシラノール縮合触媒が例示され、これらの1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。硬化触媒の使用量は（A）成分と（B）成分を反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対して0.1～20重量部程度が好ましく1～10重量部程度が更に好ましい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて接着性付与剤や溶剤、その他の添加剤等を添加することができる。

接着性付与剤の例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロ

ピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシルエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-β-（N-カルボキシルメチルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；アミノ基含有シラン類と各種ケトンとの脱水縮合により得られるケチミン化シラン類等が挙げられる。これら接着性付与剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

溶剤には、炭化水素類、酢酸エステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類のごとき非反応性のものが挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。

その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ペントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。さらに、必要に応じて接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、滑剤、顔料、発泡剤等の添加剤も適宜添加することが可能である。

（A）成分と（B）成分を反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と（C）成分、（D）成分を含有する本発明の硬化性組成物の製造法は特に限定されず、例えば上記成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて混練りする方法、溶剤を用いて各成分を溶解させ混合する等の通常の方法が採用されうる。またこの組成物は1成分型あるいは2成分型いずれの組成物とすることも可能である。

実施例

本発明の硬化性組成物を実施例に基づいて説明する。以下合成例、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの合成例、実施例に限定されるものではない。

（合成例1）

数平均分子量2000のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒として用いて、プロピレンオキシドを重合することにより数平均分子量30200（GPCより求めたポリスチレン換算値）、分子量分布1.

2 のポリオキシプロピレンジオールを得た。ナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 2 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでアリルクロライド 1.3 重量部を加え 5 時間反応をさせた後、未反応のアリルクロライドを減圧脱揮により除去した後、ヘキサンと水により精製し、1 分子中に概ね 2 個のアリル末端基を含有するポリオキシアルキレン系重合体 (P1) を得た。

(合成例 2)

数平均分子量 2000 のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒として用いて、プロピレンオキシドを重合することにより数平均分子量 30200 (GPC より求めたポリスチレン換算値)、分子量分布 1.2 のポリオキシプロピレンジオールを得た。ナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 2 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでメタリルクロライド 1.6 重量部を加え 5 時間反応をさせた後、未反応のメタリルクロライドを減圧脱揮により除去した後、ヘキサンと水により精製し、1 分子中に概ね 2 個のメタリル末端基を含有するポリオキシアルキレン系重合体 (P2) を得た。

(合成例 3)

数平均分子量 2000 のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒として用いて、プロピレンオキシドを重合することにより数平均分子量 20500 (GPC より求めたポリスチレン換算値)、分子量分布 1.2 のポリオキシプロピレンジオールを得た。ナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 2.5 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでアリルクロライド 1.5 重量部を加え 5 時間反応をさせた後、未反応のアリルクロライドを減圧脱揮により除去した後、ヘキサンと水により精製し、1 分子中に概ね 2 個のアリル末端基を含有するポリオキシアルキレン系重合体 (P3) を得た。

(合成例 4)

数平均分子量 2000 のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒として用いて、プロピレンオキシドを重合することにより数平均分子量 14300 (GPC より求めたポリスチレン換算値)、分子量分布 1.

- 5 1 のポリオキシプロピレンジオールを得た。ナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 4.2 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでアリルクロライド 2.8 重量部を加え 5 時間反応をさせた後、未反応のアリルクロライドを減圧脱揮により除去した後、ヘキサンと水により精製し、1 分子中に概ね 2 個のアリル末端基を含有するポリオキシアルキレン系重合体 (P 4) を得た。
- 10

(合成例 5)

数平均分子量が 3000 のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 11.4 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでジクロルメタン 2 重量部を加え、

- 15 5 時間反応をさせた後、未反応のジクロルメタンを減圧脱揮により除去した。さらにナトリウムメチラートの 30%メタノール溶液 4 重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行い、ついでアリルクロライド 2.5 重量部を加え、5 時間反応をさせた後、未反応のアリルクロライドを減圧脱揮により除去した。その後、ヘキサンと水により精製し、1 分子中に概ね 2 個のアリル末端基を含有する数平均分子量 17000 (GPC より求めたポリスチレン換算値)、分子量分布 2.0 のポリオキシアルキレン系重合体 (P 5) を得た。
- 20

(合成例 6)

合成例 1 で得た P 1 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0.37 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (P 6) を得た。

25

(合成例 7)

合成例 1 で得た P 1 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0.5 モル

ルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 7）を得た。

（合成例 8）

5 合成例 1 で得た P 1 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 6 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 8）を得た。

（合成例 9）

10 合成例 1 で得た P 1 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 7 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 9）を得た。

（合成例 1 0）

合成例 1 で得た P 1 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 8 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 1 0）を得た。

15 （合成例 1 1）

合成例 2 で得た P 2 のメタリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 9 8 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 1 1）を得た。

（合成例 1 2）

20 合成例 3 で得た P 3 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 6 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 1 2）を得た。

（合成例 1 3）

25 合成例 4 で得た P 4 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 6 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（P 1 3）を得た。

（合成例 1 4）

合成例 4 で得た P 4 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 8 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (P 1 4) を得た。

(合成例 1 5)

- 5 合成例 5 で得た P 5 のアリル基 1 モルに対してジメトキシメチルシラン 0. 6 モルを塩化白金酸の存在下反応させて、分子末端にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (P 1 5) を得た。

(合成例 1 6)

- 10 数平均分子量 2 0 0 0 のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒として用いて、プロピレンオキシドを重合することにより数平均分子量 3 0 2 0 0 (GPC より求めたポリスチレン換算値)、分子量分布 1. 2 のポリオキシプロピレンジオールを得た。得られたポリプロピレングリコールの水酸基 1 モルに対してγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン 0. 6 モルを加えてウレタン化反応を行い、分子末端にトリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系
- 15 重合体 (P 1 6) を得た。

(実施例 1)

- 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 8 で得られた P 8 を 1 2 0 重量部、充填剤として炭酸カルシウム 1 2 0 重量部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート 2 重量部、及び酸化チタン 2 0 重量部、ポリアミド
- 20 ワックス 5 重量部、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、N- (β-アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 3 重量部を十分に混練して硬化性組成物を作成し、その硬化性組成物を用いて下記の試験を実施した。

作業性：B S 型粘度計、ローター No. 7、回転数 2 r p m、2 3 °C での粘度を測定。

- 25 ダンベル引張試験：厚さ 3 m m のシートを作製し、2 3 °C 湿度 6 0 % で 3 日間養生により硬化させ、更に 5 0 °C オープンで 4 日間養生し、室温に戻した後、J I S 3 号ダンベルを打ち抜き、引張り速度 2 0 0 m m / m i n における 1 0 0 % 伸張時応力 (M 1 0 0)、及び破断時伸びをオートグラフで測定した。

石材への染み出し汚染性：天然大理石に接した目地を作成し、シーリング材目地からの液状成分の染み出し幅を測定した。

塗料汚染性：厚さ 3 mm のシートを作製し、23℃湿度 60% で 1 日養生後、表面にアクリルエマルジョン系塗料を塗布し更に 23℃湿度 60% で 1 日養生後、屋
5 外に暴露し塗料表面への埃付着性を 3 段階で評価した。

(実施例 2)

可塑剤として数平均分子量 3000 のポリオキシプロピレンジオール 6 重量部を用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

10 (実施例 3)

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 12 で得られた P 12 を 120 重量部用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(実施例 4)

15 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 7 で得られた P 7 を 120 重量部用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(実施例 5)

20 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 9 で得られた P 9 を 120 重量部用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(実施例 6)

25 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 16 で得られた P 16 を 120 重量部用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(比較例 1)

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例 11 で得られた P 1

1を120重量部用いること、および可塑剤として数平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオール36重量部を用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(比較例2)

- 5 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例6で得られたP6を120重量部用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(比較例3)

- 10 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例10で得られたP10を120重量部用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(比較例4)

- 15 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例13で得られたP13を120重量部用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

(比較例5)

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例14で得られたP14を120重量部用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

- 20 (比較例6)

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体として合成例15で得られたP15を120重量部用いることを除いては、実施例1と同様の方法で硬化性組成物を作成し、同様の評価を行った。

結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリマー	P 8	P 8	P 12	P 7	P 9	P 16	P 11	P 6	P 13	P 14	P 15	P 10
数平均分子量	3020 0	3020 0	2050 0	3020 0	3020 0	3020 0	302 00	302 00	302 00	143 00	143 00	1700 0
分布	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2	1. 1	1. 1	2. 0
反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体1分子中の反応性ケイ素基の個数(注1)	1. 2	1. 2	1. 2	1. 0	1. 4	1. 2	1. 96	0. 74	1. 6	1. 2	1. 6	1. 2
可塑剤 (反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対し)(注2)	-	5	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
γ/x (注3)	0. 20	0. 25	0. 21	0. 32	0. 12	0. 21	0. 33	0. 63	0. 04	0. 18	0. 05	0. 19
M100 (MPa)	0. 38	0. 36	0. 40	0. 30	0. 48	0. 44	0. 50	0. 20	0. 58	0. 47	0. 60	0. 41
破断時伸び (%)	920	940	800	1100	700	780	680	1150	490	480	300	750
2ヶ月後天然大理石への染み出し幅 (mm)	<1	<1	<1	1	<1	<1	5	3	<1	2	<1	2
6ヶ月後塗料表面への埃付着性	◎	○	◎	○	◎	◎	×	△	◎	△	◎	△
粘度 (Pa・s)	2020	1810	1840	1950	2050	2200	2050	2000	2100	1580	1620	2000
総合評価	◎	◎	◎	○	○	○	×	×	×	×	×	×

注1:反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体1分子中の反応性ケイ素基の個数

注2:反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対する可塑剤の重量部数

注3:反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と可塑剤およびジブチルスズビ

5 スアセチルアセトナートのみで硬化させ、得られた硬化物を23℃で3日および50℃で4日養生後、アセトンに2日間浸漬し、硬化物の重量変化から未架橋成分(架橋性ケイ素基を一つも有しない成分)の割合を算出した。

本発明の硬化性組成物は、作業性が良好であり、かつ得られる硬化物は耐汚染性が良好であり、またシーリング剤として好ましい機械的特性を有することが分かる。

10

産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物は目地周辺への汚染が少ない建築用シーラントなどに有効に使用できる。

15

20

25

請求の範囲

1. 分子量分布が1.6以下、数平均分子量が15,000~50,000であり1分子中に平均して0.8個以上の反応性基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)に、
5 分子中に反応性ケイ素基および(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する有機化合物(B)を、(A)成分1分子に対して平均0.8~1.5個反応させて得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、充填剤(C)、および硬化触媒(D)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

2. 請求項1に記載の硬化性組成物に含まれる液状成分のうち、反応性ケイ素基を少なくとも1つ以上有する成分の含有率x(wt%)と、反応性ケイ素基を有しない成分の含有率y(wt%)の比 y/x が0.4以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

(ただし $x+y=100$ 。また、ここで反応性ケイ素基を有しない液状成分としては、請求項1に記載の(A)成分に(B)成分を反応させた時に反応性ケイ素基が一つも導入されなかったポリオキシアルキレン系重合体、および請求項1に記載の硬化性組成物が可塑剤を含有する場合はその可塑剤成分を指す。)

3. 請求項1に記載の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体100重量部に対し、10重量部以下の可塑剤を含有する、または、可塑剤を含有しないことを特徴とする請求項1および2のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

4. (A)成分の反応性基がアルケニル基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応しうる官能基としてヒドロシリル基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

5. (A)成分の反応性基が水酸基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応しうる官能基としてイソシアネート基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

6. (A)成分の反応性基がイソシアネート基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応しうる官能基としてアミノ基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項1~

3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

7. (A)成分の反応性基がアルケニル基であり、かつ(B)成分が(A)成分と反応する官能基としてメルカプト基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項1～

3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L71/02//C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-356613 A (Kaneka Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims; Par. Nos. [0010] to [0024], [0045] to [0048] & WO 2002/096988 A1 & EP 1403323 A1	1-7
X	JP 2000-129147 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0011] to [0033], [0065] to [0068], [0086] to [0090], [0109] to [0112], [0119] to [0120] (Family: none)	1-7
X A	JP 5-65403 A (Kaneka Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Par. Nos. [0013] to [0045]; [0049] & EP 531972 A1 & US 5900458 A	1-6 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2004 (02.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-88148 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0014] to [0026], [0036], [0041] to [0047] (Family: none)	1-4, 7 5-6
A	JP 7-62218 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 7-62217 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L71/02 // C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-356613 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.12.13, 特許請求の範囲, 【0010】-【0024】, 【0045】-【0048】 & WO 2002/096988 A1 & EP 1403323 A1	1-7
X	JP 2000-129147 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09, 特許請求の範囲, 【0011】-【0033】, 【0065】-【0068】, 【0086】-【0090】, 【0109】-【0112】, 【0119】-【0120】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 5-65403 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲, 【0013】 - 【0045】 , 【0049】 & EP 531972 A1 & US 5900458 A	1-6 7
X A	JP 2002-88148 A (旭硝子株式会社) 2002. 03. 27, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0026】 , 【0036】 , 【0041】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-4, 7 5-6
A	JP 7-62218 A (旭硝子株式会社) 1995. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-62217 A (旭硝子株式会社) 1995. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-7